

CdSiP₂ 晶体中光散射颗粒的研究

张国栋, 李春龙, 王善朋, 张 翔, 张西霞, 陶绪堂

(山东大学 晶体材料国家重点实验室 山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

摘 要: 采用单温区法合成了 CdSiP₂ (CSP)多晶原料, 然后采用垂直布里奇曼法生长了大尺寸的 CSP 单晶。采用扫描电子显微镜、EDS 对晶体中光散射颗粒的尺寸、形貌和成分进行了观察和检测。测试结果表明, 所生长的 CSP 晶体中的光散射颗粒呈近椭圆形, 尺寸为 2~8 μm, 主要成分为 Si, 含量占 88%以上。对 CSP 多晶合成的反应机理研究表明, 此第二相颗粒是由于合成时多晶料中残留有少量未反应的 Si 单质所致。通过合成工艺的改进, 有效地减少了晶体中 Si 散射颗粒的残留, 制备出了高透明性的 CSP 单晶体。

关 键 词: 磷硅镉; 非线性光学晶体; 晶体缺陷; 垂直布里奇曼法

中图分类号: O782 **文献标识码:** A

Investigations on Optical Scatter Particles during CdSiP₂ Crystals Growth

ZHANG Guo-Dong, LI Chun-Long, WANG Shan-Peng, ZHANG Xiang, ZHANG Xi-Xia, TAO Xu-Tang

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Polycrystalline charges of CdSiP₂ (CSP) were synthesized by direct reaction method using P, Si, and Cd elements as the initial materials. Single crystals with the dimension of 8 mm in diameter and 40 mm in length were successfully grown by vertical Bridgman method. The dimension and the composition of the optical scatter particles in the CSP crystals were identified by SEM measurement. The results show that most of optical scattering particles are round-shaped with dimension of 2–8 μm. The EDS measurement result shows that the atomic percent of Si in the optical scattering particles is over 88%. The synthesis mechanism of CSP by single temperature zone method was studied by powder XRD. The results show that there is some unreacted silicon left when synthesized process is carried out below 1150°C. By optimizing the synthesis parameters and the Si inclusions were successfully restrained and the high optical quality CSP single crystal was obtained.

Key words: CdSiP₂; nonlinear optical crystal; crystal defect; vertical Bridgman growth

中远红外相干光源在激光定向红外对抗、激光制导、激光通讯、红外遥感等军事领域, 以及红外医疗、红外检测、红外光谱分析等民用领域均有着广泛的应用^[1]。利用红外非线性光学晶体对可见光或近红外激光的频率下转换, 产生的远红外激光可调谐范围宽, 整个激光器可做到紧凑和小型化、全

固化, 可以实现大功率、窄线宽红外激光输出等独特的优势^[2]。因此, 目前红外非线性光学晶体的生长和性质得到广泛而深入的研究。

磷硅镉(CdSiP₂, 简称为 CSP)晶体具有黄铜矿结构, 属 $I\bar{4}2d$ 空间群。它具有大的带隙(>2.2 eV), 高的热导率(13.6 W/mK), 宽的透光范围(0.56~10 μm),

收稿日期: 2013-11-18; 收到修改稿日期: 2013-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(51272129; 50721002; 50990061; 50802054); 国家重点基础研究发展计划项目(“973”)(2010CB 630702) National Natural Science Foundation of China (51272129; 50721002; 50990061; 50802054); National Basic Research Program of China (2010CB630702)

作者简介: 张国栋(1981—), 男, 博士. E-mail: zhguodong@126.com

通讯作者: 陶绪堂, 教授. E-mail: txt@sdu.edu.cn

适中的硬度以及高的化学稳定性等诸多优点^[3]。并且,它的非线性光学系数高达 $d_{36}=84.5 \text{ pm/V}^{[4]}$, 是可以商用 1064 nm 的激光泵浦的非线性系数最大的红外光学材料。早在上世纪六十年代,国外科学家就采用助熔剂法或气相输运法制备了 CSP 晶体,但当时只制备了毫米级的晶体,不能满足非线性光学频率变换器件的要求^[5-6]。2010 年,BAE 系统公司采用其专利技术“透明炉水平梯度冷凝法”首次生长出尺寸为 70 mm×25 mm×8 mm 的大尺寸 CSP 单晶体^[3]。随后的物理性能研究^[4,6-7]及非线性频率变换器件研究^[8-12]表明 CSP 晶体是一种性能非常优异的红外非线性光学材料。

虽然 CSP 晶体的性能非常优异,但是生长大尺寸的高质量 CSP 晶体存在着很多的问题。首先它的生长温度高达 1130℃,并且在生长温度下其饱和分解压高达 $2.23 \times 10^6 \text{ Pa}$, 这给晶体的生长带来很多的技术困难。其次,生长晶体中经常存在散射颗粒、杂质、空位、反位等晶体缺陷,这严重影响了晶体的光学性质及器件的应用。2010 年,本课题组在国内率先开展了 CSP 的多晶合成及单晶生长研究,采用垂直布里奇曼法生长出了较大尺寸 of CSP 单晶体,并对其热学和光学性能进行了研究^[13-14]。本工作对 CSP 晶体中散射颗粒的形貌、尺寸和成分进行了表征,结合多晶合成工艺及晶体生长工艺分析了其产生原因,并探讨了其控制措施。

1 实验方法

以高纯单质 P (99.999%)、Si (99.9999%) 和 Cd (99.9999%) 为原料,在真空封结的石英管中采用单质直接化合反应的方法合成 CSP 多晶料。为了避免合成过程中 P 蒸气过大导致坍塌爆炸,实验采用分步升温的控温方案:首先,以 100℃/h 的速度升温至 500℃,保温 20 h;然后,以 20℃/h 的速度升温至 1000℃,保温 20 h;最后,以 50℃/h 的速度升温至 1150~1180℃,保温 30~40 h。反应完成后,合成炉以 100℃/h 的速度降至室温。采用文献^[13]中所述的垂直布里奇曼法进行 CSP 晶体的生长。对所生长的晶体进行定向、切割和抛光处理。

为了探讨单温区法合成 CSP 多晶时的反应机理,实验采用粉末 X 射线衍射法分别研究了 500、600、700、780、1050 和 1150℃ 等温度下生成产物的物相。

采用日立 S4800 型扫描电子显微镜对抛光后的 CSP 晶体表面进行观察;采用 X 射线能谱(EDS)对 CSP 晶体进行组分测试;采用 Hitachi U-3500 型分

光光度计和 Nicolet NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪对晶体的可见-红外光谱进行了测试。由于两种仪器的光源不同,测试结果存在 3% 左右的误差。用于红外测试的样品的尺寸为 4 mm×5 mm×1.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 散射颗粒的观察与识别

实验采用垂直布里奇曼法成功地生长出了尺寸为 $\phi 8 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的 CSP 单晶体。对晶体进行定向、切割和抛光,晶体的照片如图 1 所示。从图 1 可以看出,有自然光透过时,晶体显示红色,但在晶体中明显地存在着较多的黑色光散射颗粒。图 2 为具有光散射颗粒的晶体表面 SEM 照片,从图中可以看出,CSP 晶体中的光散射颗粒呈近椭圆形,尺寸在 2~8 μm 之间。

采用 EDS 对图 2 中的夹杂相及夹杂相之外的 CSP 晶体区域进行成分测试,测试结果如表 1 所示。从测试结果可以看出,CSP 晶体中 Cd、Si 和 P 三种元素的原子百分比为 1:1.05:2.2,而夹杂相中除了含有少量的 P 和 Cd 之外,所含的主要元素为 Si,其含

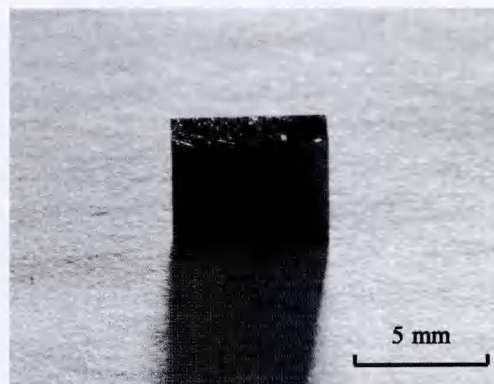


图 1 抛光后的 CSP 晶体照片

Fig. 1 Photograph of polished CSP single crystal



图 2 晶体中散射颗粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the inclusions in CSP crystal

表 1 CSP 晶体内夹杂相与透明相的成分
Table 1 Compositions of inclusions and CSP "clear area"
measured by EDS

Element	Scatter particles		CSP	
	wt%	at%	wt%	at%
Si	79.28	88.23	13.02	23.30
P	8.23	8.30	32.17	52.19
Cd	12.49	3.47	54.81	24.51
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

量高达 88%。CSP 晶体中产生 Si 夹杂可能是由于多晶合成过程中含有少量的未反应的单质 Si。

2.2 散射颗粒产生的原因

为了探讨 Si 夹杂相产生的来源, 实验研究了 CSP 多晶合成过程的反应机制, 采用粉末 X 射线衍射仪分别测试了在 500、600、700、780、1050 和 1150℃ 等温度下 Cd、Si、P 三种单质直接反应生成产物的物相, 结果如图 3 所示。由结果可以分析得出, 在 500℃ 时反应后, 其产物主要为 Cd_3P_2 、P 和 Si, 只有很少量的 CdP_2 。当温度从 500℃ 升高到 780℃ 时, 产物中 Cd_3P_2 的相对含量减少, 而 CdP_2 的相对含量增加。有研究表明, Cd 与 P 反应的生成产物与 P 的蒸气压力密切相关^[15]。在低 P 分压下, 产物主要为 Cd_3P_2 ; 在高 P 分压下, 产物为 CdP_2 。在本实验中, 随着温度的升高, 石英管中磷的压力呈指数增大^[16], 其产物也由 Cd_3P_2 转变为 CdP_2 。

实验过程中发现, 在 780~1050℃ 反应时, 产物明显地分为两层, 上层主要为 Si (如图 3(d1)所示), 下层主要为 CdP_2 (如图 3(d2)所示)。1050℃ 反应产物中主要物相为 CSP (如图 3(e)所示), 但是用此温度下的反应产物进行单晶体生长时, 晶体中易产生如图 1 所示的光散射颗粒。在 1150℃ 反应较长时间后, 可以生成纯度更高的 CSP 多晶 (如图 3(f)所示)。

通过对上述不同温度下合成产物的分析, 我们提出在单温区炉中以 P、Si、Cd 三种单质为原料, 合成 CSP 的反应过程为: 在低于 500℃ 时, Cd 与 P 反应生成 Cd_3P_2 ; 反应温度在 500~800℃ 时, Cd_3P_2 与 P 继续反应生成 CdP_2 ; 当温度高于 1000℃ 时, CdP_2 才与 Si 发生较活跃的反应, 生成 CdSiP_2 。

2.3 控制散射颗粒产生的措施

散射颗粒对晶体的透光率非常不利。图 4 中曲线 a 为具有散射颗粒的晶体的透过光谱, 从图中可以看出, 在主要的透光范围内 (1~6.5 μm), 晶体的平均透过率约为 35%。由前述讨论可知, CSP 晶体中

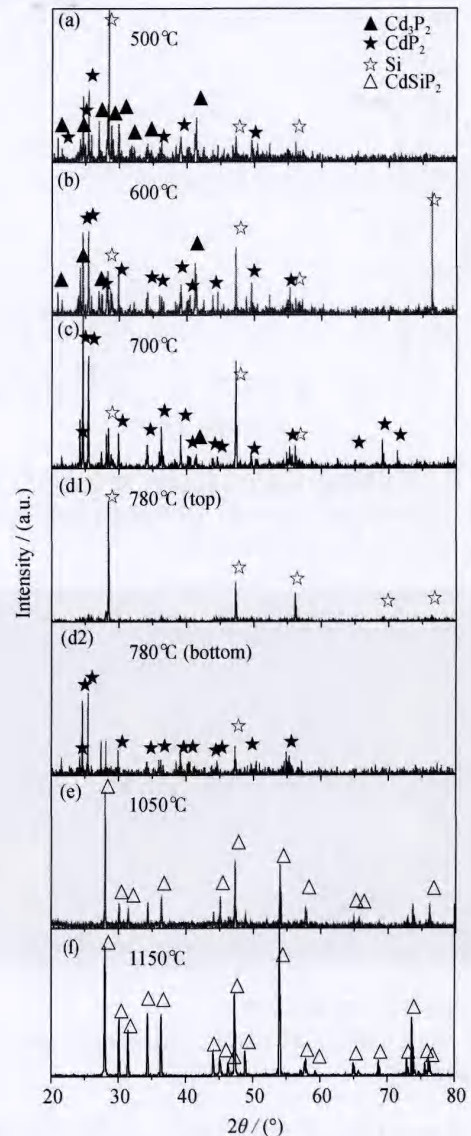


图 3 不同合成温度下产物的粉末 XRD 图谱

Fig. 3 Powder XRD patterns of the products reacted at different temperatures

(a) 500℃; (b) 600℃; (c) 700℃; (d1) 780℃ (products at the top of the ampoule); (d2) 780℃ (products at the bottom of the ampoule); (e) 1050℃; (f) 1150℃

第二相的主要成分为 Si 夹杂, 它的产生与合成反应温度有关。当温度超过 1000℃ 时, CdP_2 才开始与 Si 发生较活跃的反应, 生成 CSP。通过多次实验发现, 如果反应温度低于其熔点温度 (1133℃), 所合成的多晶料中总是含有少量的未反应的 Si 单质。将反应温度升高到 1150℃ 以上, 并将反应时间由 20 h 延长到 30 h, 可以成功减少多晶料中 Si 单质的残留, 合成出高纯度的 CSP 多晶。采用此多晶料, 可以生长出无散射颗粒的高质量单晶^[14], 如图 5 所示。晶体的透过率达 60%, 与理论透过率符合得很好, 如图 4 中曲线 b 所示。

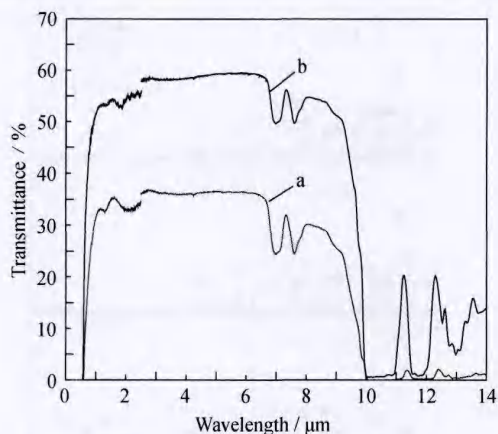


图4 具有散射颗粒(a)和无散射颗粒(b)CSP晶体的透过光谱
Fig. 4 Transmission spectra of CSP crystal with inclusions and (a) inclusions-free CSP crystal (b)

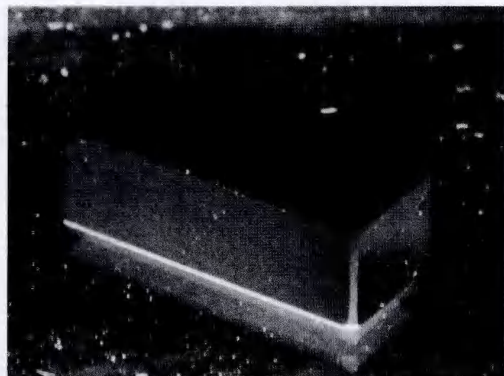


图5 高质量的CSP晶体的照片
Fig. 5 High quality CSP single crystal without optical scattering particles

由Si-Cd的二元相图可知^[17], Si和Cd在500℃即可生成高熔点SiCd固溶体, 此物质的熔点约1200℃。它的生成也会导致其它二相颗粒的产生。因此, 通过双温区法先合成CdP₂, 然后由CdP₂和Si反应合成CSP, 可能是高纯CSP合成的另一种有效的途径, 相关研究还有待进一步开展。

3 结论

采用单温区法合成了CSP多晶原料, 然后采用垂直布里奇曼法生长出了尺寸为 $\phi 8\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的CSP单晶体, 初期所生长的晶体中存在光散射颗粒。分析测试结果表明, 此光散射颗粒呈近椭圆形, 尺寸在2~8 μm之间, 其主要成分为Si。对CSP多晶合成的反应过程进行了研究, 发现单质Si与CdP₂的反应温度在1000℃以上才发生较快的化学反应

生成CSP。通过升高反应温度, 延长反应时间, 成功地抑制了CSP多晶中残留的Si, 合成出了高纯的CSP多晶原料。采用此高纯原料, 实验生长出了无宏观夹杂的高质量的CSP单晶。

参考文献:

- [1] ZHANG GUO-DONG, WANG SHAN-PENG, TAO XU-TANG. Research progress of infrared nonlinear optical crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41**: 17-23.
- [2] PETROV V. Parametric down-conversion devices: The coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources. *Optical Materials*, 2012, **34**: 536-554.
- [3] ZAWILSKI K T, SCHUNEMANN P G, POLLAK T C, *et al.* Growth and characterization of large CdSiP₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**: 1127-1132.
- [4] PETROV V, NOACK F, TUNCHEV I, *et al.* The nonlinear coefficient d_{36} of CdSiP₂. *Proc. of SPIE*, 2009, **7197**: 71970M-1.
- [5] BORSHCHEVSKII A S, GORYUNOVA N A, KESAMANLY F P, *et al.* Semiconducting A^{II}B^{IV}C^V₂ compounds. *Phys. Status Solidi*, 1967, **21**(1): 9-55.
- [6] Spring-Thorpe A J, Pamplin B R. Growth of some single crystal II-IV-V₂ semiconducting compounds. *Journal of Crystal Growth*, 1968, **3-4**: 313-316.
- [7] KATO K, UMEMURA N, PETROV V. Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for CdSiP₂. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(11): 116104-1-2.
- [8] KEMLIN V, BRAND P, BOULANGER B. Phase-matching properties and refined Sellmeier equations of the new nonlinear infrared crystal CdSiP₂. *Optical Letters*, 2011, **36**(10): 1800-1802.
- [9] ANDRE PEREMANS, DAN LIS, FRANCESCA CECCHET, *et al.* Noncritical singly resonant synchronously pumped OPO for generation of picosecond pulses in the mid-infrared near 6.4 μm. *Optics Letters*, 2009, **34**(20): 3053-3055.
- [10] PETROV V, SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K T, *et al.* Noncritical singly resonant optical parametric oscillator operation near 6.2 μm based on a CdSiP₂ crystal pumped at 1064 nm. *Optics Letters*, 2009, **34**(16): 2399-2401.
- [11] CHALUS O, SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K F, *et al.* Optical parametric generation in CdSiP₂. *Optics Letters*, 2010, **35**(24): 4142-4144.
- [12] MARCHEV G, TYAZHEV A, PETROV V, *et al.* Optical parametric generation in CdSiP₂ at 6.125 μm pumped by 8 ns long pulses at 1064 nm. *Optics Letters*, 2012, **37**(4): 740-742.
- [13] ZHANG GUO-DONG, TAO XU-TANG, RUAN HUA-PENG, *et al.* Growth of CdSiP₂ single crystals by self-seeding vertical Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **340**(1): 197-201.
- [14] ZHANG GUO-DONG, RUAN HUA-PENG, ZHANG XIANG, *et al.* Vertical Bridgman growth and optical properties of CdSiP₂ crystals. *CrystEngComm*, 2013, **15**(21): 4255-4260.
- [15] LIU CUN-YI. Synthesis of and diffusion of Cd in InP. *Semiconductor Optoelectronics*, 1982, **4**: 5-7.
- [16] LIU GUANG-YAO, ZHU SHI-FU, ZHAO BEI-JUN, *et al.* Technological studies on explosion-proof of CdSiP₂ polycrystalline synthesis. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41**(6): 1483-1487.
- [17] 戴永年. 二元合金相图集. 上海: 科学出版社, 2009: 293.